

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ АРСЕНОПИРИТА В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Потапов П. С., Рогожников Д. А., Кузас Е. А., Дизер О. А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

potapov.pavel96@yandex.ru, darogozhnikov@yandex.ru, e.kuzas@ya.ru,
oleg.dizer@yandex.ru

Аннотация. В представленной работе на тему «Исследование кинетики гидрохимического вскрытия арсенопирита в растворах азотной кислоты» произведены лабораторные исследования по определению скорости растворения арсенопирита в зависимости от концентрации азотной кислоты (3 и 5 моль/дм³), температуры (303 и 333 К) и частоты вращения диска (3,3 и 10 с⁻¹). Результаты могут быть использованы в дальнейшем для разработки технологии вскрытия упорных сульфидных руд и концентратов, содержащих золотоносный минерал арсенопирит, при помощи азотнокислотного выщелачивания.

Ключевые слова: кинетика, арсенопирит, метод вращающегося диска, сульфиды, азотная кислота.

RESEARCH OF THE KINETICS OF HYDROCHEMICAL DISCOVERY OF ARSENOPYRITE IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Potapov P., Rogozhnikov D.

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

Abstract. In the present work on the topic “Study of the kinetics of hydrochemical opening of arsenopyrite in nitric acid solutions”, laboratory studies were performed to determine the dissolution rate of arsenopyrite depending on the concentration of nitric acid (3 and 5 mol/dm³), temperature (303 and 333 K), and frequency disk rotation (3.3 and 10 s⁻¹). The results can be used in the future to develop a technology for opening persistent sulfide ores and concentrates containing the gold-bearing mineral arsenopyrite using nitric acid leaching.

Key words KINETICS, ARSENOPYRITE, ROTATING DISC METHOD, SULFIDES, NITRIC ACID.

С каждым годом доля легкообогатимых руд в общем балансе сырья снижается в связи с естественным истощением запасов полезных ископаемых. В настоящее время проблема переработки труднообогатимых (упорных) руд золота актуальна для всех без исключения стран, которые добывают благородные металлы из рудного сырья [1]. Зачастую подобные руды содержат значительные количества токсичных компонентов – сульфидные минералы мышьяка и сурьмы, при переработке которых образуются огромные количества техногенных отходов, представляющих глобальную угрозу для окружающей среды и человека. Переработка, утилизация и захоронение подобных высокотоксичных отходов является крайне актуальной задачей и неотъемлемой частью проводимых исследований по вовлечению в переработку подобных золотосодержащих материалов.

Перспективным направлением при переработке золотосодержащих сульфидных материалов является азотнокислотное выщелачивание [2], позволяющее избегать использования дорогостоящих автоклавных процессов и сверхтонкого измельчения, а также сложно реализуемых в наших климатических условиях технологий биовыщелачивания.

Наиболее распространенными минералами подобных упорных сульфидных материалов, содержащими золото, являются пирит и арсенопирит.

Благодаря анализу литературных источников удалось обнаружить [3] подробное описание исследования кинетики растворения пирита, но не нашлось работ, связанных с кинетикой окисления арсенопирита.

В работе использовали природный минерал арсенопирит (FeAsS), который был проанализирован на приборе Horiba Jobin Xplora One методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (эффект Рамана) в Экспертной геммолого-минералогической консультации (г. Москва).

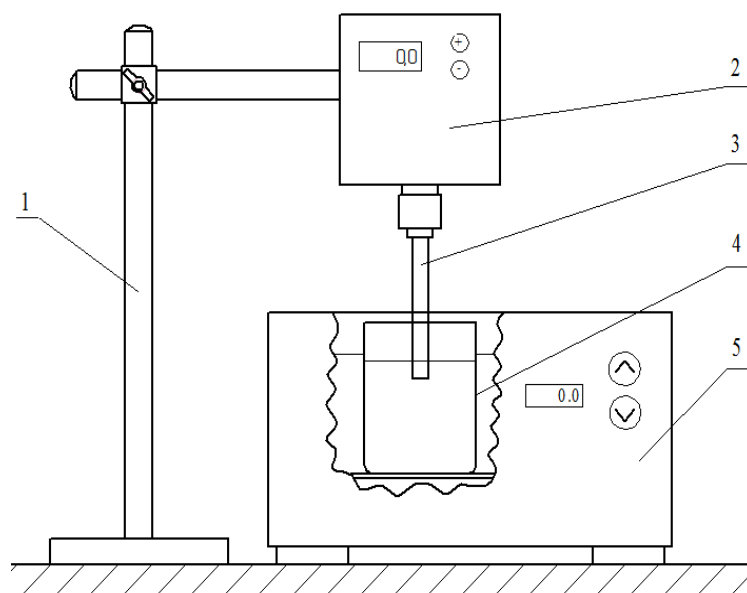
Для приготовления образцов заданного размера в кусковом минерале выбирали область, свободную от трещин и пор, и из которой с помощью кольцевой коронки с алмазным напылением вырезали цилиндр необходимого диаметра. Приготовленные диски клеивали эпоксидным клеем в заранее подготовленную цилиндрическую оправку, представляющую собой фторопластовую трубку. Далее обтачивали рабочую поверхность образца грубой, затем тонкой наждачной бумагой и шлифовали так, чтобы рабочая поверхность была строго перпендикулярна оси вращения.

Порядок проведения опытов

Для достижения оптимальных показателей растворения и окисления арсенопирита был применен метод математического планирования эксперимента по трем независимым параметрам (концентрации азотной кислоты 3 и 5 моль/дм³, температуре 303 и 333 К и частоте вращения диска 3,3 и 10 с⁻¹).

Была создана лабораторная установка, которая состоит из прикрепленной к штативу механической мешалки с регулированием скорости вращения и прикрепленной к ней фторопластовой трубки с вклеенным в нее объектом исследования (рисунок 1).

Установка снабжена сменными термостойкими реакционными сосудами с различной емкостью, которые будут находиться в термостатируемых условиях в водяной бане.



- 1 – штатив; 2 – механическая мешалка с регулированием скорости вращения; 3 – фторопластовая трубка с вклеенным в нее объектом исследования; 4 – реакционный сосуд; 5 – водяная баня

Рисунок 1 – Общий вид установки для исследования кинетики растворения арсенопирита в водных растворах азотной кислоты методом вращающегося диска

Сначала образец промывали в растворе заданной концентрации. Для этого подготовленную фторопластовую трубку с диском опускали в сосуд объемом 50 – 100 см³ и вращали его с определенной скоростью в течение 5 - 10 минут. Затем исследуемый образец помещали в рабочий сосуд с раствором, предварительно нагретым до необходимой температуры, и включали таймер. Этот момент считался началом отчета времени. Далее через каждые 10 минут отобрались пробы на анализ раствора объемом по 1 – 20 см³, в которых концентрацию

катионов Fe^{3+} определяли при помощи колориметрического способа по окраске соответствующего комплекса, содержащего анион сульфосалициловой кислоты [4].

Определение скорости растворения арсенопирита

Количество железа, перешедшего в раствор с единицы рабочей поверхности образца арсенопирита, Q_i , моль/дм², определяли по формуле:

$$Q_i = \frac{C_x \cdot (V - V_i \cdot i) + \sum_{i=1}^n (C_x \cdot V_i)}{M \cdot S} \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

где C_x – концентрация ионов железа в i -пробе, мг/дм³; V – общий объем раствора, см³; V_i – объем i -пробы, см³; i – порядковый номер пробы; M – молярная масса железа, г/моль; S – площадь рабочей поверхности образца, дм² ($713 \cdot 10^{-5}$ дм²).

При помощи программы Statgraphics по результатам 8 экспериментов, представленных в таблице 1, было выявлено, что концентрация азотной кислоты и температура оказывают наибольшее влияние на скорость процесса растворения.

Таблица 1 – Результаты опытов по растворению арсенопирита

№	C_{HNO_3} , моль/дм ³	T , К	ω , с ⁻¹	W , моль/(дм ² ·с)	$\ln W$	$\ln W$ по (2)	$\ln W$ по (4)
1	3	303	3,3	$7,190 \cdot 10^{-8}$	-16,448	-15,709	-16,382
2	3	303	10	$8,239 \cdot 10^{-8}$	-16,312	-15,236	-16,316
3	3	333	3,3	$9,278 \cdot 10^{-7}$	-13,890	-13,724	-13,980
4	3	333	10	$8,936 \cdot 10^{-7}$	-13,928	-13,839	-13,914
5	5	303	3,3	$7,559 \cdot 10^{-7}$	-14,095	-13,775	-14,063
6	5	303	10	$9,232 \cdot 10^{-7}$	-13,895	-13,699	-13,997
7	5	333	3,3	$8,728 \cdot 10^{-6}$	-11,649	11,624	-11,661
8	5	333	10	$8,520 \cdot 10^{-6}$	-11,673	-11,639	-11,595

Уравнение регрессии (2):

$$W = 9.36 \cdot 10^{-5} - 3.47 \cdot 10^{-5} \cdot x_1 - 3.13 \cdot 10^{-7} \cdot x_2 + 3.18 \cdot 10^{-7} \cdot x_3 + \\ + 1.16 \cdot 10^{-7} \cdot x_1 \cdot x_2 - 6.07 \cdot 10^{-10} \cdot x_1 \cdot x_3 - 9.99 \cdot 10^{-10} \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

где $x_1 = C_{\text{HNO}_3}$; $x_2 = T$; $x_3 = \omega$.

На основании данных расчета коэффициентов регрессии и статистической обработки результатов получена адекватная полиномиальная модель (3):

$$y = -13,986 + 1,158 \cdot x_1 - 1,201 \cdot x_2 + 0,034 \cdot x_3, \quad (3)$$

где $y = \ln W$; $x_1 = (\ln C_{\text{HNO}_3} - 1,354) / 0,255$; $x_2 = ((1/T) - 3,152 \cdot 10^{-3}) / 1,487 \cdot 10^{-4}$; $x_3 = (\ln \omega - 1,753) / 0,549$;

Переход от десятичного логарифма к натуральному основанию степенной зависимости скорости от температуры приводит к кинетической модели процесса растворения арсенопирита в азотной кислоте (4):

$$W = 1,84 \cdot 10^2 \cdot C_{HNO_3}^{4,54} \cdot e^{\frac{8077}{T}} \cdot \omega^{0,06} \quad (4)$$

Аррениусовская энергия активации, E_a , рассчитанная из зависимости $\ln K - (1/T)$, составляет 67,2 кДж/моль. Таким образом, процесс растворения железа в составе арсенопирита при изученных условиях формально протекает в кинетической области.

Увеличению скорости растворения железа в составе арсенопирита должны способствовать факторы, повышающие скорость собственно химического взаимодействия, – концентрация азотной кислоты и температура. Это коррелирует с результатами опытов: увеличение указанных параметров приводит к возрастанию скорости растворения железа в составе арсенопирита (таблица 1). Увеличение частоты вращения диска практически не влияет на скорость растворения железа в составе арсенопирита, что подтверждается низким значением показателя степени при ω в уравнении (4).

Выводы

В ходе изучения кинетики растворения арсенопирита в растворах азотной кислоты методом вращающегося диска при концентрации азотной кислоты 3 и 5 моль/дм³, температуре 303 и 333 К и частоте вращения диска 3,3 и 10 с⁻¹ установлено, что процесс формально протекает в кинетической области, на что указывает относительно высокое значение энергии активации (67,2 кДж/моль). Повышению скорости растворения железа в составе арсенопирита способствует увеличение концентрации азотной кислоты и температуры (в большей степени).

Библиографический список

1. Мазманыч, Г.А. Повышение извлечения металла из особо упорных золото-сульфидных руд / Г.А. Мазманыч, В.И. Брагин, В.А. Мазманыч // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 6. – С. 64-70.
2. Rogozhnikov, D.A. Nitric acid loosening of rebellious sulphide concentrates containing precious metals / D.A. Rogozhnikov, R.E. Rusalev. O.A. Dizer, S.S. Naboychenko // Tsvetnye Metally. 2018. №16. – P. 38-44.
3. Соболев, А.Е. Кинетика растворения пирита и сфалерита в присутствии окислителей: Автореф. дис. ... кан. хим. наук. Тверь ТГТУ. 2004. С. 71.
4. Елфимова Л.Г. Методы контроля и анализа веществ / Л.Г. Елфимова. – Екатеринбург : УрФУ, 2012. – 47 с.